

⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-269854

⑫ Int. Cl.

H 01 M 4/38
10/02

識別記号

厅内整理番号

2117-5H
2117-5H

⑬ 公開 昭和61年(1986)11月29日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称

酸環境中で使用するエネルギー貯蔵装置および無定形金属合金電極

⑮ 特願 昭61-72397

⑯ 出願 昭61(1986)3月28日

優先権主張

⑰ 1985年3月29日⑬米国(U S)⑭717429

⑱ 発明者

リチャード エス ヘンダーソン アメリカ合衆国 オハイオ州 44139 ソーロン サニーウッド ドライヴ 6280

⑲ 発明者

ロバート ケイ グラツセリ アメリカ合衆国 オハイオ州 44202 オーロラ オヴァールツク ドライヴ 462-2

⑳ 出願人

ザ スタンダード オイル カンパニー アメリカ合衆国 オハイオ州 44115 クリーヴランド サウスウェスト プロスペクト アベニュー 101 ミッドランド ビルディング

㉑ 代理人 弁理士 中村 稔 外4名
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

酸環境中で使用するエネルギー貯蔵装置および無定形金属合金電極

水素貯蔵電極。

2. 特許請求の範囲

(1) 式:

 A, M, M'

(式中、

AはPd、Ag、Au、Cu、HgおよびPtからなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

(2) AがPd、Ag、Cuまたはこれらの組合せである、特許請求の範囲第(1)項記載の電極。

MはPb、Ru、Cr、Mo、Si、W、Ni、Al、Sn、Co、Fe、Zn、Cd、GaおよびMnからなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

(3) M'がEu、Pb、Cr、WおよびMoの少くとも1種を含む、特許請求の範囲第(1)項記載の電極。

M'はCa、Mg、Ti、Y、Zr、Hf、Nb、V、Taおよび希土類金属からなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

(4) M'がTi、Mg、Taまたはそれらの組合せである、特許請求の範囲第(1)項記載の電極。

aは約0.005～約0.8.0の範囲にあり、bは0～約0.70の範囲にあり、

(5) 電極が基体上に配置した前記無定形合金を含む、特許請求の範囲第(1)項記載の電極。

cは約0.08～約0.95の範囲にある)

(6) 電極が前記実質上無定形の金属合金の薄膜を含む、特許請求の範囲第(1)項記載の電極。

の耐酸性の実質上無定形の金属合金を含む可逆

(7) 電極が粉末状態で配置された実質上無定形の金属合金を含む、特許請求の範囲第(1)項記載の電極。

(8) 作用電極、前記作用電極から電気的に絶縁された対向電極、作用電極および対向電極に接触する酸電解質、並びにそれから電流を捕集する装置を含み、作用電極が式

 A, M, M'

(式中、

AはPd、Ag、Au、Cu、HgおよびPtからなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

MはPb、Ru、Cr、Mo、Si、W、Ni、Al、Sn、Co、Fe、Zn、Cd、GaおよびMaからなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

M'はCa、Mg、Ti、Y、Zr、Hf、Nb、V、Taおよび希土類からなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

aは約0.005～約0.80の範囲にあり、

bは0～約0.70の範囲にあり、

cは約0.08～約0.95の範囲にある)

の実質上無定形の金属合金を含む、エネルギー貯蔵装置。

(9) 対向電極が黒鉛である、特許請求の範囲第(B)項記載のエネルギー貯蔵装置。

(10) 対向電極がPb-酸化物である、特許請求の範囲第(B)項記載のエネルギー貯蔵装置。

(11) 酸電解質がH₂SO₄、HCl、HNO₃、H₃PO₄、酢酸およびそれらの混合物からなる群

から選ばれる、特許請求の範囲第(B)項記載のエネルギー貯蔵装置。

(12) 作用電極が運転中に完全に放電される、特許請求の範囲第(B)項記載のエネルギー貯蔵装置。

3.発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は新規な無定形金属合金電極およびそのエネルギー貯蔵装置における使用に関する。より詳しくは、本発明は水素を可逆的に貯蔵できる無定形金属合金電極の使用およびその酸条件下に運転する電気エネルギー貯蔵装置における使用に関する。

発明の背景

近年における化石燃料の不足が他のエネルギー源を基にした経済の可能性に関して種々の推測を刺激した。そのようなシナリオの1つは水素を燃料とする経済である。水素は化学薬品の中で単位当たり最も高いエネルギー密度を有する。多くの計画がこの元素を基にした経済についてなされたが、しかし技術はなお世界経済に大きな変化をもたらす位置にはない。しかし、水素は燃料およびエネルギー貯蔵の技術的に魅力のある原料である。水素は本質的に非汚染性であり、燃焼の主副生物がH₂Oであり、入手が容易で豊富な原料から製造

することができる。

水素が圧縮ガスとして、または低温に液体として貯蔵できることが周知であるけれども、他のエネルギー集約の少ない一層便宜な装置が貯蔵エネルギー源とした水素の広範な利用に必要である。

若干の金属および金属合金がその格子内に水素を可逆的に貯蔵できることが知られている。この特性は、金属または金属合金を水素の大きな圧力にさらし、金属または金属合金を水素で含浸し後に含浸した金属または合金を温度または圧力の変化にさらすことにより貯蔵された水素を回収することにより利用することができる。可逆的に水素貯蔵できる金属の1例はパラジウムであり、それは毎パラジウム原子に0.6原子までの水素を吸収することができる。可逆的な水素貯蔵合金の例にはコーエンほか(R.L.Cohen and J.H.Wernick)、「水素貯蔵材料：性質および可能性」、サイエンス(Science)、1981年12月4日、vol. 214、No. 4525、pp. 1081が参照され、それには気相中で水素を吸収するLaNi₅のような合金の能

力について報告された。

LaNi_5 型合金に対するこの可逆的な水素貯蔵の特性はまたブロノエル (Bronel) ほか、「新水素貯蔵電極」、インターナショナル・ジャーナル・オブ・ハイドロジエン・エネルギー (International Journal of Hydrogen Energy)、vol. 1、pp. 251～254、1976により電気化学環境に適用できると報告された。水素貯蔵材料として適する金属または金属合金は適當な対向電極に関してカソード的にバイアスをかけ溶液からプロトンの還元により水素で充電することができる。研究された他の金属合金系には TiMn 基、 FeLi 基および Mg 基合金が含まれる。これらの結晶性材料の若干がかなりの量の水素を貯蔵できるけれども、これらの同じ結晶性材料は水素貯蔵に対して繰返し充電／放電サイクルさせると相分離、水素せい化および表面酸化をうけ易い。相分離は水素サイクリングをかける結晶性合金中に生じ、合金成分が分離し、合金を通じて移動する。 LaNi_5 型合金において La が合金の表面に移動し、そこで速やかに酸

化されることがある。

この問題は最近日本特許公表昭58-163,157号、発明の名称「金属酸化物－水素電池」において扱われた。この公表には酸化をうけることの少ない改良 LaNi_5 アノードを有する水素貯蔵電池が記載される。この改良は酸化を低下させるために LaNi_5 アノードの周囲に配置された多孔性ニッケル層の使用から得られる。

水素せい化は水素が吸収および脱着するときに結晶性合金中に生ずる。水素貯蔵は合金の表面からその内部へ進み、水素原子が金属マトリックス原子の間隙部位に侵入し、従って格子を膨張させる。その結果内部応力が割れ目およびひび割れを生じ、金属または金属合金をひどく強化してせい化する。表面酸化は水素貯蔵材料を CO_2 、 H_2O 、 KOH 、空気、酸素または酸化性酸性環境のような酸化体の存在下に酸化性条件にさらすと生ずることができる。表面酸化は水素の浸透を妨げ、吸収される水素の量および吸収の速度を低下する。さらに、これらの結晶性材料は一般に腐食性環境

に耐えることができず、その環境は材料を電気化学反応に利用するときに存在することができる。 $\text{Ti}-\text{Mn}$ 合金系の分析およびそれに付随する欠点はヤヤマ (Yayama) ほかの「 $\text{Ti}-\text{Mn}$ 合金電極中の電気化学的水素貯蔵」、ジャパンーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Japanese Journal of Applied Physics)、vol. 22、No. 1-2、pp. 621～623、1983年10月、中に与えられる。

最近無定形金属合金材料が水素を可逆的に貯蔵する能力を有するとして報告された。無定形金属合金材料はその機械的、化学的および電気的性質の特有の組合せのために関心を持たれるようになった。無定形金属材料は高い硬度および強度、可挠性、種やかな磁気および強誘電性特性、腐食および摩耗に対する非常に高い耐性、特異合金組成、並びに放射線障害に対する高い耐性を含め、組成的に変化できる性質を有する。無定形金属合金材料により所有される性質の特有の組合せは、材料が化学的に均一で結晶性材料の性能を制限すると

知られた広範な欠点を含まないことを保証する無定形材料の無秩序な原子構造に帰着させることができる。

無定形またはガラス質の金属合金による水素吸収の一般的論議はリボウイツほか (G.G.Libowitz and A.J.Maeland)、「水素と金属ガラス合金との相互作用」、ジャーナル・オブ・ザ・レスーコモン・メタルズ (Journal of the Less-Common Metal)、101、pp. 131～143、1984、により与えられた。

シュレーダーほか (Schroeder and Koster) は $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{B}$ 、 $\text{Pd}-\text{Zr}$ および $\text{Ni}-\text{Zr}$ 無定形合金リボンにおける水素せい化を研究し、「金属ガラスの水素せい化」、ジャーナル・オブ・ノン-クリスチリン・ソリッズ (Journal of Non-Crystalline Solid)、56、pp. 213～218、1983、 $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{B}$ 合金が低い水素吸収および烈しいせい化を示すが、 $\text{Pd}-\text{Zr}$ および $\text{Ni}-\text{Zr}$ 合金は毎金属原子当り 1 原子までの水素を吸収し、なお若干の延性を保持できた。

TiCuおよびZrCuの無定形金属合金系はメーランド (Maeland) ほかにより研究され、相当する結晶性金属間化合物の吸収特性と対照された、「金属ガラス合金の水素化物」、ジャーナル・オブ・ザ・レス・コモン・メタルズ (Journal of the Less-Common Metals), 74, pp. 279~285, 1980. 無定形金属合金組成物は同様の温度および圧力の条件下に、それらの結晶性等価物よりも多量の水素を吸収できた。メーランド (Maeland) ほかは彼らの研究を水素雰囲気中の水素のガス状吸収に限定した。無定形組成物はそれらの特有の構造のために相分離され、またはゼオ化するとは予想されない。しかし、これらの材料は酸化による表面不動態または腐食に対し実質的な耐性を示さないであろう。メーランド (Maeland) ほかはそれらの系中の酸素の排除により、および気体環境中の研究により、研究した水素貯蔵無定形金属合金上の酸化および苛酷な環境の影響の関与を回避した。

エネルギー・コンバージョン・テバイシス社

(Energy Conversion Devices Inc.) に対する英
国特許公表GB2,119,561A号には無定形金
属材料である水素再充電性アノードを用いる電池
が記載される。この公表はTi-NiおよびMg-Ni組
成物を水素貯蔵アノードとして試験した。

前記研究は可逆水素貯蔵材料の使用によるエ
ネルギー貯蔵分野に存在する関心を示すものである。
しかし、水素を貯蔵する能力は単独で広範な用途
を有する有用な材料を生ずるのに十分ではない。
そのような材料の安定性もまた非常に重要である。
腐食および酸化に対する耐性がこれらの材料の連
続的な完全サイクリングに対して存在しなければ
ならない。日本特許公表昭58-163,157号および
英国公表GB2,119,561A号に記載された水
素電池は決してサイクリング中に完全には放電さ
れず、完全放電材料は酸化に対して鋭敏であり、
従って不十分である。

同時に、共通に譲渡された特許出願USSN
717,430号には、腐食または酸化をうけるこ
となく高エネルギー密度に充電し、深く放電でき

る無定形金属合金電極を用いるエネルギー貯蔵装
置が記載される。これらのエネルギー装置はアル
カリ性電解質で使用することのみ教示される。

エネルギー貯蔵装置として使用する可逆水素貯
蔵の分野に欠けるものは酸条件下に水素を可逆的
に貯蔵し、腐食または酸化により不安定になりま
たは不利に影響されることなく深い周期的放電を
することができる電極である。

従って、本発明の目的は酸条件下に水素を可逆的
に貯蔵することができる電極を提供することであ
る。

本発明の他の目的は酸条件下に行われる可逆水
素電極を用いる影響貯蔵装置を提供することであ
る。

本発明のこれらおよび他の目的は以下の本発明
の説明および特許請求の範囲から当業者に明らか
になろう。

発明の概要

本発明は式

$$A \cdot M \cdot M' \cdot$$

(式中、

AはPd、Ag、Au、Cu、HgおよびPtからなる群
から選ばれる少くとも1種の金属であり、

MはPb、Ru、Cr、Mo、Si、W、Ni、Al、Sn、
Co、Fe、Zn、Cd、GaおよびMnからなる群から選
ばれる少くとも1種の金属であり、

M'はCa、Mg、Ti、Y、Zr、Hf、Nb、V、Ta
および希土類からなる群から選ばれる少くとも
1種の元素であり、

aは約0.005~約0.80の範囲にあり、

bは0~約0.70の範囲にあり、

cは約0.08~約0.95の範囲にある)

の無定形金属合金を含む、水素を可逆的に貯蔵す
る電極を指向する。

本発明はまた作用電極、作用電極から電気的に
絶縁された対向電極、作用電極および対向電極に
接觸する酸電解質、並びにそれから電流を捕集す
る装置を含み、作用電極が式

$$A \cdot M \cdot M' \cdot$$

(式中、

AはPd、Ag、Au、Cu、HgおよびPtからなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

MはPb、Ru、Cr、Mo、Si、W、Ni、Al、Sn、Co、Fe、Zn、Cd、GaおよびHgからなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

M'はCa、Mg、Ti、Y、Zr、Hf、Nb、V、Taおよび希土類からなる群から選ばれる少くとも1種の元素であり、

aは約0.005～約0.80の範囲にあり、

bは0～約0.70の範囲にあり、

cは約0.08～約0.95の範囲にある)

の無定形金属合金を含む、エネルギー貯蔵装置に関する。

発明の詳細な説明

本発明によれば、式

$$A, M, M'$$

(式中、

AはPd、Ag、Au、Cu、HgおよびPtからなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

MはPb、Ru、Cr、Mo、Si、W、Ni、Al、Sn、

Co、Fe、Zn、Cd、GaおよびMnからなる群から選ばれる少くとも1種の金属であり、

M'はCa、Mg、Ti、Y、Zr、Hf、Nb、V、Taおよび希土類からなる群から選ばれる少くとも1種の元素であり、

aは約0.005～約0.80の範囲にあり、

bは0～約0.70の範囲にあり、

cは約0.08～約0.95の範囲にある)

の無定形金属合金を含む新規な電極が提供される。類似の組成物は同時係属特許出願USSN717,429号、発明の名称「可逆的水素貯蔵用無定形金属合金組成物」により詳細に記載され、その出願は参照によりこゝに加入される。好ましくは、AはPd、AgまたはCuであり；MはHg、Fe、Ru、Pb、Cr、MoおよびWからなる群から選ばれる少くとも1種の元素であり；M'はTi、Mg、Taまたはそれらの混合物である。これらの組成物が強酸化性の酸を用いる強酸環境中で使用されれば、Mが元素Ru、Pb、Cr、WおよびMoの少くとも1つを含むことが好ましい。

こゝに記載した組成物は実質上無定形の合金である。無定形金属合金に関して用いた「実質上」という用語はX線回折分析により示して金属合金が少くとも50%無定形であることを示す。好ましくはX線回折分析により示して金属合金が少くとも80%無定形、最も好ましくは約100%無定形である。用いた「無定形金属合金」という語は非金属元素を含むことができる無定形金属含有合金を示す。

こゝに示すように、これらの組成物は容易に酸貯蔵装置中で電極として使用できる。電極は上記無定形金属合金組成物を、別個にまたは基体とともに含むことができる。無定形金属合金のリボンは自立水素貯蔵電極を与えることができ、こゝに開示する組成物の充てん粉末はバルク水素貯蔵電極を与えることができ、任意形状の基体上に析出させた組成物は任意所望形状の可能な水素貯蔵電極を与えることができる。

こゝに示す電極もまた同時係属特許出願USSN 717,428号、発明の名称「可逆的水素貯蔵用

改良無定形金属合金組成物」、に記載される構造体を含むことができる。これらの改良組成物は組成に傾斜が与えられ、活性表面上に合金のA成分の実質的濃度を有して水素の吸収および脱離を高め、合金の残余成分、MおよびM'は内部に配置されそこでそれらが有効なバルク水素貯蔵材料として機能する点に特徴がある。

電極はまた少くとも2層、式A、M、M'。を有する上記無定形金属合金を含む外層と結晶性、無定形またはそれらの組合せであることができる公知のバルク水素貯蔵材料を含む内部の層（または複数層）を含むことができる。

これらの電極は上記材料を製造する任意の標準的方法により製造することができる。無定形金属合金電極の製造に関しては、物理的および化学的な方法、例えば電子ビームデポジション、イオン注入、化学還元、熱分解、イオンクラスター・デポジション、イオンプレーティング、リキッドクエンチング、ソリッドステート拡散、R F およびD Cスパッタリング、をこの組成物の製造に用い

ることができる。1つまたはより多くの方法を組合せてこゝに示した複合体構造電極を有利に製造することができる。電極のA成分は、初めにA成分のない所望の電極を形成し、次いで形成された電極の表面上にA成分を析出させ、この組成物を熱処理して所望の無定形金属合金電極を形成させることにより電極の表面上に濃縮させることができる。そのような無定形金属合金電極の所望の水素貯蔵特性を保証するためにこれらの電極を合金の温度がその結晶化温度に達しまたは越えることのない環境にさらすことが意図される。

こゝに示す電極中の不純物のような他の元素の存在がこれらの電極の水素を可逆的に貯蔵する能力を重大に損なうことは予想されない。従って、O、N、C、S、Se、Te、B、P、Ge、Sb、AsおよびIrのような微量不純物はこれらの電極の製造および性能を重大に損なうとは予想されない。

これらの電極は酸環境における使用に特徴があり、それらは高いエネルギー密度、深い放電能力および酸化のような劣化に対する耐性を示す。

底電極である結晶性パラジウムは電荷每重量基準約139mA-hr/グラムおよび電荷每体積基準約1668mA-hr/cm³のエネルギー密度を有する。こゝに記載する電極は電荷每重量基準で約56mA-hr/グラムから約480mA-hr/グラム以上まで、電荷每体積基準で約517mA-hr/cm³から約4680mA-hr/cm³以上までのエネルギー密度が測定された。

高エネルギー密度を有するこれらの同じ電極はまた電極容量の有意な低下なく完全な放電および再充電をすることができる。完全な放電により電極が、セル電圧が実質上零である点まで放電できることを表わす。これは水素貯蔵電極の不動態化なく完全に放電できない、アルカリ性環境における使用に教示されたLaNi₅およびNi-Tiのような他の水素電極材料とは対照的である。反復した充電/放電サイクルはNi-Tiのような電極材料をそれらがもはや水素貯蔵できなくなるまでさらに不動態化する。

深い放電能力に結びついた高いエネルギー密度

「酸」環境によりpHが中性または酸性、すなわち7に等しいかまたはそれ未満である環境を表す。

他の水素貯蔵電極から容易に区別するこれらの電極の特徴はそれらの酸環境中で機能する能力である。今日、酸環境を基にするエネルギー貯蔵系は比較的小ない。鉛-酸電池はそのような系の1つの典型である。多くの材料が酸の環境中で腐食されるので酸エネルギー貯蔵装置は多くない。無定形金属合金を電極として用いる公知の酸エネルギー貯蔵装置は教示されていない。一般に水を貯蔵することが知られた無定形金属合金は酸環境中の使用を保証する他の必要な性質例えば耐食性と結び付かない。こゝに記載する電極は酸環境中で安定であり、腐食および酸化に対して耐性である無定形材料を使用する。

こゝに示した電極はまた高いエネルギー密度を有する。高エネルギー密度により、合金每原子当たり比較的多量の水素を貯蔵し、また合金の重量および体積を基にして比較的多量のエネルギーを有効に貯蔵する電極の能力を表わす。公知の水素貯

と酸環境における腐食および不動態に対する耐性とのこの組合せがこれらの電極をエネルギー貯蔵装置に使用する理想的な候補にする。

そのようなエネルギー貯蔵装置には前記作用電極、作用電極から電気的に絶縁された対向電極、並びに作用電極および対向電極に接触する酸電解質を収容するハウジングが含まれる。このエネルギー貯蔵装置は電気化学的に充電して作用電極中に水素を貯蔵し、放電して電子源を与えることができる。

電解質は好ましくは酸の水溶液、例えばH₂SO₄、HCl、HNO₃、H₃PO₄、酢酸およびそれらの混合物である。充電すると作用電極は溶液からプロトンを減少させ、エネルギー貯蔵装置の放電が開始されるまで水素原子を貯蔵する。放電を開始すると貯蔵された水素が作用電極から遊離されプロトンを溶液中へ逆に注入し電子の供給を与える。

中性または酸電解質として、あるいは酸電解質に加えて電解質溶液の電気伝導性を改良するため

に塩化合物を含むこともまた本発明の範囲内にある。 Na_2SO_4 および NaCl のような塩は電解質に含まれることができ、あるいはそれを酸電解質に添加する、例えば酢酸に対し Na_2SO_4 を添加する、ことができる。

次の実施例は水素を貯蔵するために本発明に記載され、他の所望の性質例えば表面不動態化および腐食に対する耐性を有する電極およびエネルギー貯蔵装置の実証である。これらの実施例は示す目的にのみ使用され、決して本発明を限定するものでないことを理解すべきである。

実施例

次の実施例において試験される電極は $\text{Pb}-\text{酸化物}$ または黒鉛の対向電極に対置して作用電極として電解槽中に配置した。エネルギー貯蔵装置は H_2SO_4 または H_3PO_4 の電解質を用いた。

実施例 1 は対照であり、結晶性パラジウム電極を用いる。実施例 2 ~ 10 はこゝに示した実質上無定形の金属合金水素貯蔵電極を組合せた。

本発明による無定形金属合金電極はアルゴン中

で R.F. スパッタリングにより製造した。スパッタード・フィルムズ社 (Sputtered Films Inc.) により製造された 2-インチ・リサーチ S-ガンを用いた。公知のように DC スパッタリングをもまた用いて同様の結果を達成することができる。各実施例において、チタンまたはタンタル基体を配置してスパッターした無定形合金の析出を受けさせた。各実施例におけるターゲットと基体との間の距離は約 10 センチメートルであった。基体上にスパッターした各無定形合金組成物は約 0.4 ~ 約 1 ミクロンの測定厚みを有した。各合金の組成物は X 線分析により確認し、また X 線分析により無定形であることが測定された。

用いた水素貯蔵電極は約 1.5 cm^2 の活性表面積を有した。各実施例に対する水素貯蔵電極材料および電解質は表 1 に示される。水素電極は周期的に約 1 mA でセル電圧が安定化するまで充電し、次いで約 0.1 mA で完全に放電させた。次いで各実施例に対する水素電極の容量を水素対金属比 (H/M)、並びに電荷毎重量 (mA/hr/g) および電

荷每体積 (mA/hr/cm³) 基準で測定した電荷密度について計算した。これらの計算の結果もまた表 1 に示される。表 1 に異なるように記載しなければ各組成物は H/M 比および荷電密度の計算前に少くとも 10 回サイクルした。

実施例	組成	対向電極	電解質	水素対金属比 (H/M)		電荷密度 (mA/hr/cm ³)
				Pd	黒鉛	
1	結晶性	Pd	2N H_2SO_4	0.55	139	1668
2	$\text{Pd}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.05}$	黒鉛	2N H_2SO_4	1.1	44 (n)	3064
3	$\text{Pd}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{Ti}_{0.05}$	黒鉛	2N H_2SO_4	0.79	225	2160
4	$\text{Pd}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.05}$	黒鉛	2N H_3PO_4	0.76	367	2165
5	$\text{Pd}_{0.91}\text{Ni}_{0.08}\text{Ti}_{0.01}$	黒鉛	2N H_2SO_4	0.64	340	1836
6	$\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.07}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}$	黒鉛	2N H_2SO_4	0.36	190	912
7	$\text{Fe}_{0.9}\text{W}_{0.07}\text{Ti}_{0.01}$	黒鉛	2N H_2SO_4	0.35	123	1000
8	$\text{Co}_{0.9}\text{Mo}_{0.07}\text{Ti}_{0.01}$	黒鉛	2N H_2SO_4	0.18	90	517
9	$\text{Pd}_{0.9}\text{Ti}_{0.05}$	$\text{Pb}-\text{酸化物}$	2N H_2SO_4	1.50	480	4680
10	$\text{Au}_{0.9}\text{Ta}_{0.05}$	$\text{Pb}-\text{酸化物}$	2N H_2SO_4	0.28	55	1000

■ 200 サイクル後

前記実施例は水素の可逆的貯蔵に対する本発明の電極の使用を示す。この能力は実施例1と2との対照により劇的に示される。実施例1において水素貯蔵電極対照材料、結晶性パラジウム、は黒鉛の対向電極に対置した電解槽および2N-H₂SO₄の電解質中で使用した。結晶性パラジウムの効率は約0.55H/Mの水素対金属比並びに約13.9mA/hr/gの充電密度に測定され、また結晶性パラジウムは若干の腐食を表わすことが認められた。実施例2において水素貯蔵電極材料は約Pd_{1-x}Mo_xTi_yの無定形組成物であった。用いた対向電極は黒鉛であり、電解質は2N-H₂SO₄であった。水素貯蔵電極材料は約200サイクル中何ら腐食を示さず、約1.1H/Mの水素対金属モル比および約444mA/hr/gおよび3064mA/hr/dの電解密度により結晶性パラジウム対照材料より3倍も大きい電荷密度の測定効率を示した。

若干の無定形金属合金電極がこゝに例示されたけれども、水素の可逆的貯蔵によく適するところ

に記載した組成の範囲内に属する他の無定形金属合金電極がそれらの代りに使用できることは当業者により容易に認められよう。

前記実施例は当業者が本発明を評価する典型的な例を得ることを可能にするために提供されたこと、およびこれらの実施例が本発明の範囲を何ら限定しないことを理解すべきである。本発明に用いた無定形金属合金電極の組成を明細書の全開示の範囲内で変化できるので、こゝに例示した電極中の特定のA、MおよびM'成分も、成分の相対量も本発明の限定と解すべきではない。

さらに、これらの電極はチタンのような基体上に合金を析出させる有用な手段であるスパッタリング法により製造されたけれども、水素貯蔵材料を他の方法により、および他の形態で製造し、利用できるので、スパッタリングの方法も基体のコーティングも本発明の限定と解されないことを理解すべきである。

酸環境中で使用することに示した無定形金属合金電極の可逆的水素貯蔵能力はこれまで達成でき

なかった水素貯蔵能力、耐食性、耐酸化性および安定性を与え、従って水素貯蔵並びにその付随技術および用途に対する実質的な進歩を意味する。

従って、こゝに開示した任意の変数はこゝに開示し説明した本発明の精神から逸脱することなく容易に決定し制御できると思われる。さらに本発明の範囲には特許請求の範囲に属するすべての変更および変形が含まれる。

第1頁の続き

⑦発明者 マイケル エイ テン アメリカ合衆国 オハイオ州 44139 ソーロン チエス
ホーヴナー ウィック ブレース 31700

⑧発明者 ジョナサン エイチ アメリカ合衆国 オハイオ州 44122 シエイカーハイツ
ハリス ストランドヒル ロード 3705